第28卷 第1期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.1
2016年1月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2016

E36和E690钢在模拟海水中的腐蚀行为对比研究

马宏驰 杜翠薇 刘智勇 李晓刚 刘 潇 郝文魁

北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083

摘要：采用浸泡失重法和电化学方法，结合宏观和微观腐蚀形貌观察以及腐蚀产物分析，研究了E36和E690两种海洋工程用钢在模拟海水中的腐蚀行为。结果表明，两种钢在模拟海水中的电化学行为相似，均呈现阳极的活化溶解，腐蚀电流密度较小；两种钢均表现为均匀腐蚀，腐蚀速率较低，且随着时间的延长，平均腐蚀速率呈下降趋势；浸泡1周后两种钢的腐蚀速率相近，4周后E690钢的平均腐蚀速率逐渐低于E36钢。

关键词：E690钢 贝氏体高强钢 模拟海水 腐蚀

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)01-0027-06

Comparison Research on Corrosion Behavior of E36 and E690 Steel in Simulated Seawater

MA Hongchi, DU Cuiwei, LIU Zhiyong, LI Xiaogang, LIU Xiao, HAO Wenkui

Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: Corrosion behavior of E36 and E690 steel in simulated seawater was comparatively studied by means of mass loss method, electrochemical measurements, morphology observation and analysis of corrosion products. The results showed that the two steels exhibited similar electrochemical behavior with characteristics of activation dissolution and very low corrosion current density; the two steels presented a homogeneous corrosion morphology with a low corrosion rate, which declined with time; during the first week immersion the two steels exhibited nearly the same corrosion rate and while the average corrosion rate of E690 gradually fell behind that of E36 after four weeks.

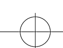
Key words: E690 steel, high-strength bainite steel, simulated seawater, corrosion

1 前言

随着我国海洋事业的发展和海洋资源开发的不断深入，海洋工程用钢特别是高强钢的开发和应用越来越广泛。目前，随着微合金化技术、细晶技术等冶金和轧制工艺的不断发展，钢的强度级别、低温韧性等力学性能不断提升，特别是近年来新兴的低碳贝氏体钢，通过向钢中添加微量的Nb，V，Ti，Cr，Mo和Cu等合金化元素，并采用控轧控冷工艺，使其具有低碳、细晶、良好的强韧性和焊接性能等综合力学性能。

目前关于低碳贝氏体高强钢在海水中的腐蚀行为和机理已有一些研究。董杰等[1]对比研究了一种超低碳贝氏体高强钢 (ULCB) 与两种耐海水腐蚀钢在模拟海水中的腐蚀行为，结果表明ULCB钢在模拟海水中具有良好的耐蚀性，其耐蚀性的提高得益于表面形成致密的锈层和本身具有的均匀细小的板

定稿日期：2015-02-07
基金项目：国家重点基础研究规划项目 (2014CB643300) 和国家自然科学基金项目 (51171025) 资助
作者简介：马宏驰，男，1985年生，博士生
通讯作者：杜翠薇，E-mail: dcw@ustb.edu.cn，研究方向为材料腐蚀与防护研究
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.035



条贝氏体组织，单相的贝氏体组织没有明显的晶界，因而没有明显的微电池效应，耐蚀性得到大大提高；张思勋等[2]研究表明，低碳贝氏体钢中Cu、P、Mo的复合合金化有助于致密内锈层的形成，能够有效提高钢在氯离子环境中的耐蚀性。

E690钢是我国最近研发的一种低碳贝氏体高强钢，其采用先进的微合金化技术和TMCP工艺制备，通过细晶强化、析出强化和位错强化全面提高钢的组织结构和综合力学性能，具有晶粒细小、强度高、韧性好、抗层状撕裂和易焊接等良好的综合力学性能，是未来海洋工程用高强钢的理想钢种之一[3]。目前其在海洋大气中的腐蚀行为已有初步研究[4,5]，而关于其在海水中的腐蚀行为尚未见报道。

本文选取最新发展的海洋平台用钢E690和传统的船板或海洋平台用钢E36钢，通过模拟海水中不同周期的腐蚀浸泡试验，结合电化学试验和腐蚀形貌及产物分析，对比研究两种钢在海水中的腐蚀腐蚀行为，为E690钢在海洋环境中的推广应用提供依据。

2 实验方法

实验材料采用E690和E36两种海洋工程用钢，其化学成分 (质量分数,%) 和组织结构分别如表1和图1所示。由图可知，E36钢的显微组织为粒状贝氏体，E690钢为板条贝氏体，组织均匀，晶粒较为细小。

实验溶液为按照ASTM D1141配制的模拟海水溶液，成分(g/L)为：NaCl 24.53，$MgCl_2$ 5.20，Na_2SO_4 4.09，$CaCl_2$ 1.16 KCl 0.695，$NaHCO_3$ 0.201，KBr 0.101。实验所用试剂均为分析纯，采用去离子水配制而成，并采用浓的NaOH溶液调节pH值到8.1，充分搅拌使氧充分溶解以模拟浅海海水环境。

电化学测试采用普林斯顿的PARSTAT2273电化学工作站，实验采用三电极体系，工作电极为E36和E690电化学试样，工作面积为1 cm^2，实验前将试样焊接铜导线，环氧树脂封样后工作面用砂纸逐级打磨至1000#，经丙酮除油、无水乙醇清洗后冷风吹干待用。辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。

在开路电位稳定后分别进行电化学阻抗和动电位极化曲线测试。EIS测试在开路电位下进行，采用的激励电位幅值为10 mV，频率范围为10^5~10^{-2} Hz；动电位扫描速率为0.5 mV/s，扫描范围为−1300~0 mV。

将两种钢加工成尺寸为40 mm×30 mm×3 mm的挂片试样，每种钢12片，采用240#、400#、600#、1000#砂纸将其依次打磨至划痕均匀一致，并用酒精清洗吹干待用。在模拟海水溶液中分别进行4个周期的浸泡实验，每个周期3个平行试样，浸泡周期分别为1周、2周、4周、8周。将悬挂试样的烧杯用保鲜膜封闭，放入水浴锅中进行不同周期的浸泡实验，水浴温度为 (30±1) ℃。

实验结束后，将试样从溶液中取出，冷风吹干，用数码相机记录试样表面宏观腐蚀形貌，并刮下腐蚀产物，采用Rigaku Dmax-rc型X射线衍射仪(XRD) 进行分析，采用Cu靶材，扫描角度范围为10°~90°；采用

表1 E36和E690的化学成分

Table 1 Main chemical composition of E36 and E690 steel

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Als	Fe
E36	0.16	0.55	1.79	≤0.02	≤0.02	---	---	---	---	---	---	Bal.
E690	0.15	0.20	1.00	0.0058	0.0014	0.99	1.45	0.0091	0.37	0.030	0.036	Bal.

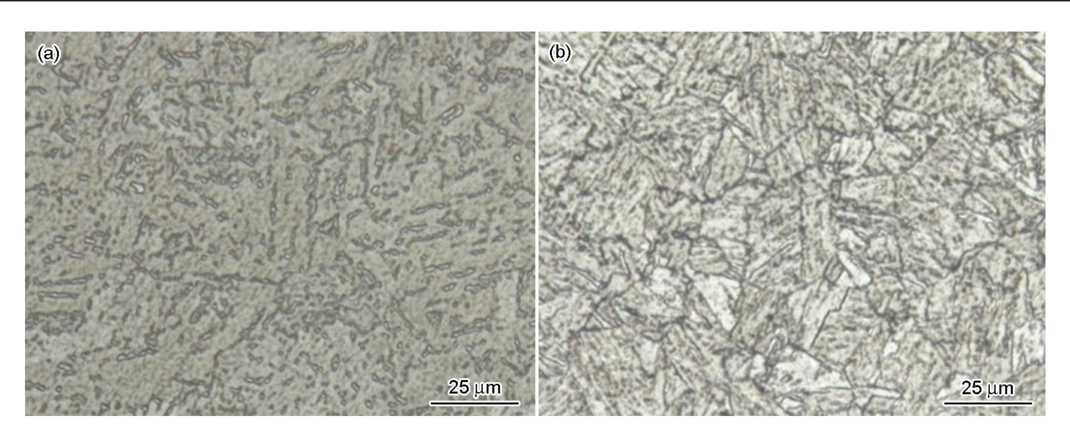


图1 E36和E690的金相组织

Fig.1 Microstructure of E36 (a) and E690 (b) steel

除锈液 (500 mL 盐酸+500 mL 去离子水+3.5 g 六次甲基四胺) 除去试样表面腐蚀产物，用QUANTA250扫描电镜 (SEM) 观察除锈后试样表面的微观腐蚀形貌并称重，按下式[6]计算两种钢各个腐蚀周期内的平均腐蚀速率：

$$V = 8.76 \times 104 \times \Delta m / \rho S t \qquad (1)$$

式中，V为腐蚀速率，mm/a；Δm为腐蚀失重，g；ρ为实验钢的密度，g/cm^3；S为试样表面积，cm^2；t为腐蚀时间，h。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀形貌观察

图2a和b分别为E36和E690钢经2周、4周、8周浸泡实验后的宏观腐蚀形貌。由图可见，两种钢在海水模拟溶液中均呈全面腐蚀形态，E36钢腐蚀产物疏松易脱落，脱水吹干后只剩内部较薄的一层黑色致密腐蚀产物膜；E690钢腐蚀产物分为内外两层，外层为黄色和红褐色腐蚀产物，内层为黑色致密腐蚀产物，腐蚀产物膜相对致密，附着力较强，对基体的保护作用相对于E36钢更强。

图3a~c分别为E36和E690经2周、4周、8周浸泡实验后除锈后的表面微观腐蚀形貌。由图可看出，除E690钢在腐蚀初期表现出一些局部腐蚀形貌外，两种钢在模拟海水中均呈现明显的均匀腐蚀形貌。E36钢在不同腐蚀周期的腐蚀形貌几乎完全一样，都是在整个表面优先发生晶粒内部的阳极溶解，留下晶界的轮廓特征 (即图中的白色亮线)，微观腐蚀形貌与原始金相形貌相对应。E690钢在腐蚀初期 (第2周) 表现出一定的局部腐蚀形貌，在局部区域出现沿原始划痕分布的点蚀坑；第4周的微观腐蚀形貌又呈现均匀腐蚀形貌，前期产生的点蚀坑没有继续扩大或形成微裂纹，原因是没有受到拉应力的作用，点蚀坑被均匀腐蚀所消除，微观腐蚀形貌呈现出原始板条状贝氏体的金相特征，这是板条贝氏体晶粒发生优先阳极溶解而留下板条状晶界的结果；第8周的腐蚀形貌呈现原始奥氏体晶粒的形貌特征，这是由于晶粒的进一步溶解，整个贝氏体晶粒发生阳极溶解，留下原始奥氏体晶界的结果。

3.2 腐蚀产物分析

收集浸泡实验后试样表面的腐蚀产物，进行XRD分析，图4为E36和E690钢浸泡8周后的腐蚀产物XRD谱。从图中可看出，两种钢在模拟海水中浸泡8周后的腐蚀产物基本相同，主要为α-FeOOH和γ-FeOOH，还有少量的Fe_2O_3和$Fe(OH)_2$。一般认为α-FeOOH是腐蚀后期形成的一种稳定腐蚀产物，具有较好的连续性和致密性，并且不导电，对基体具有较好的保护作用，很多学者将腐蚀产物的保护作用

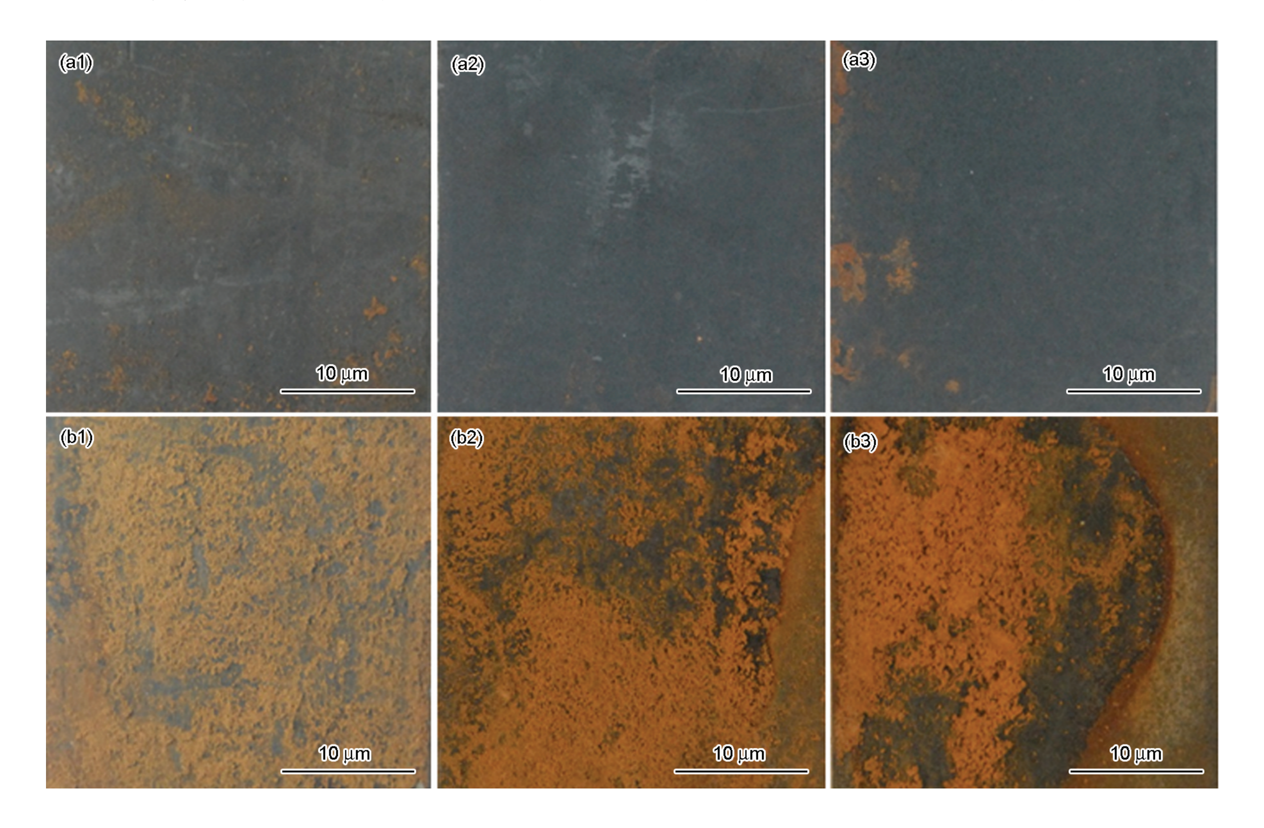


图2 E36和E690钢经不同周期浸泡实验后的宏观形貌

Fig.2 Macro-morphologies of E36 (a1~a3) and E690 (b1~b3) steels after immersed for 2 weeks (a1, b1), 4 weeks (a2, b2) and 8 weeks (a3, b3)

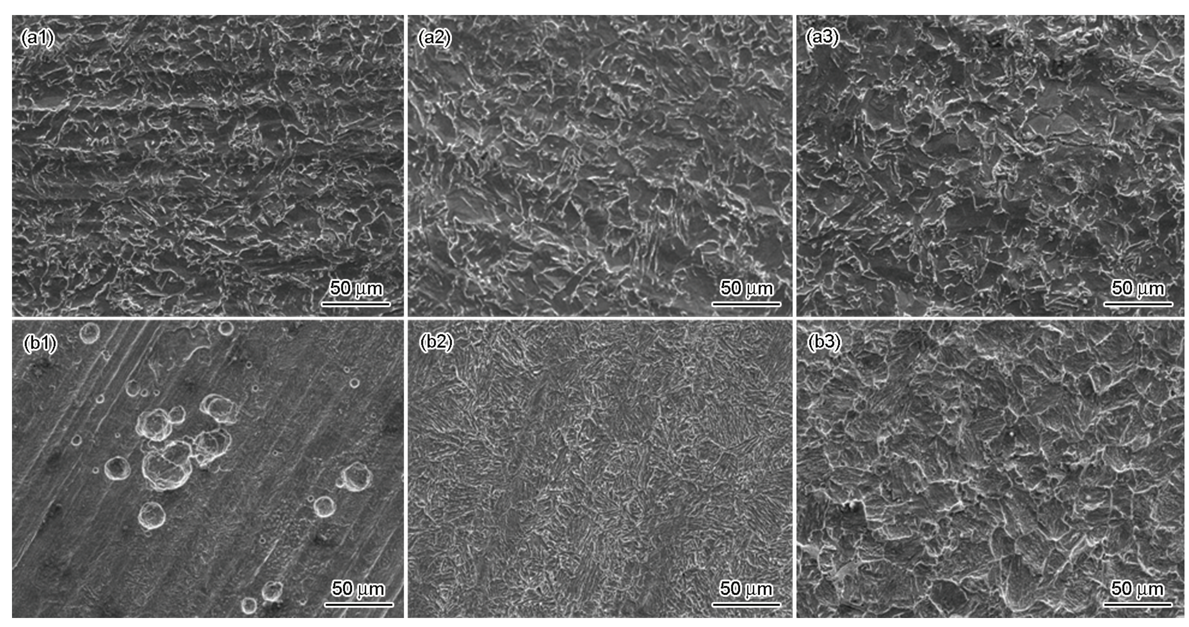


图3 E36和E690钢经不同周期实验后的微观腐蚀形貌

Fig.3 Micromorphologies of E36 (a1~a3) and E690 (b1~b3) steels after immersed for 2 weeks (a1, b1), 4 weeks (a2, b2) and 8 weeks (a3, b3)

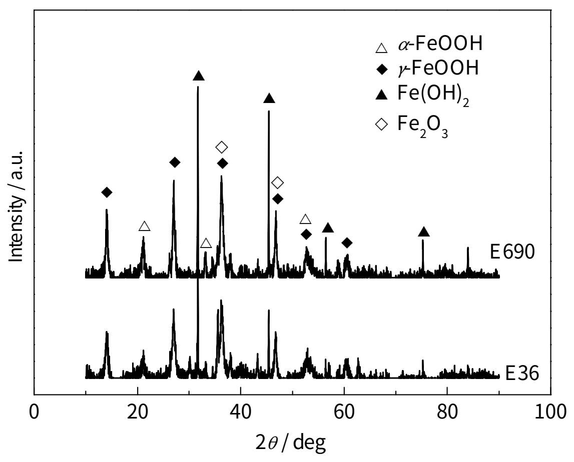


图4 E36和E690钢浸泡8周后腐蚀产物的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of corrosion products of E36 and E690 steels after immersed for 8 weeks

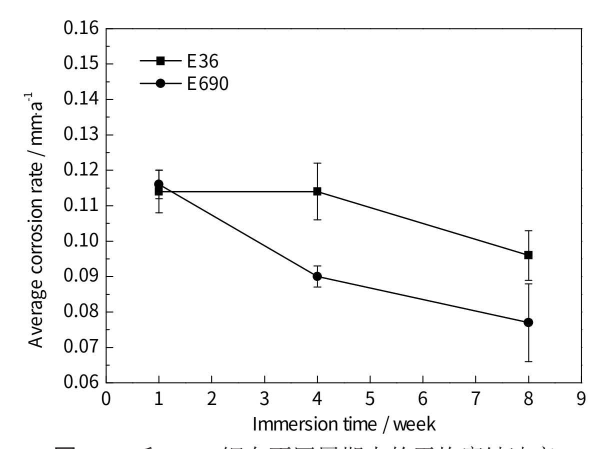


图5 E36和E690钢在不同周期内的平均腐蚀速率

Fig.5 Average corrosion rate within different periods of immersion for E36 and E690 steel

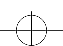
归因于α-FeOOH的存在[7-9]。

3.3 腐蚀速率

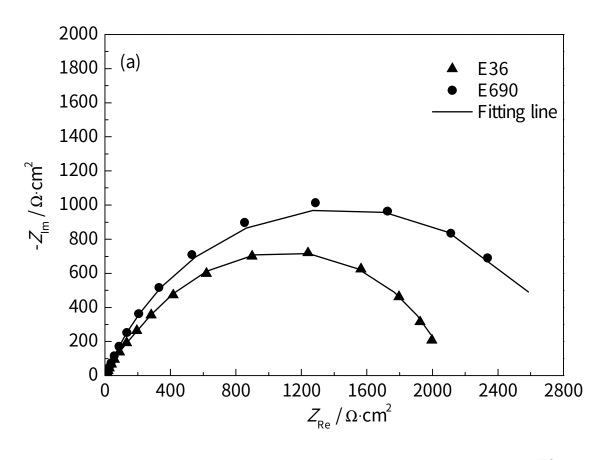
采用失重法计算两种钢在海水模拟溶液中浸泡不同周期的平均腐蚀速率，结果如图5所示。从图中可看出，两种钢在模拟海水中的腐蚀速率总体上均较小，初始腐蚀速率不到0.12 mm/a，后期降至0.08~0.10 mm/a，远低于常用普碳钢Q235、Q345钢在模拟海水中0.22~0.25 mm/a的腐蚀速率[10]两种钢的腐蚀速率总体上均随实验周期的延长呈下降趋势，由前面的腐蚀产物分析可知，原因可能是由于α-FeOOH的形成，对基体的保护作用逐渐增强；两种钢的初期腐蚀速率差不多，腐蚀后期 (第4和8周) E690钢的腐蚀速率低于E36钢，原因可能是E690钢含有较多的合金元素，通过在腐蚀产物中不断富集提高锈层的致密度和结合力，逐渐增强腐蚀产物对基体的保护能力，提高在海水环境中的耐蚀性。很多研究都表明，Cr，Ni，Mo，Cu和P等合金元素的添加不仅能提高钢本身的耐蚀性，还能通过促进致密锈层的形成而提高钢的耐蚀性[11-14]。另一方面原因可能是E690钢腐蚀产物中形成了更多的α-FeOOH，对基体的保护作用更强，从图4中α-FeOOH所对应的衍射峰相对强弱可看出。

3.4 电化学分析

为了对比研究E36和E690钢在模拟海水中的电化学行为和耐蚀性，分别进行了开路电位下的电化学阻抗和动电位极化曲线测试。图6为E36和E690钢的电化学阻抗谱。从图6a可看出，两种钢在模拟海水溶液中均只有一个容抗弧，且E690钢的容抗弧半径大于E36钢，表明E690钢在模拟海水中的



耐蚀性优于E36钢。采用图7所示的等效电路图对Nyquist图进行拟合，其中，R_s为溶液电阻，Q_1和Q_2分别表示表面形成的腐蚀产物膜电容界面双电层电容，R_f和R_{ct}分别表示膜电阻和电荷转移电阻。得到各等效电子元件的拟合数值如表2所示，从拟合数值可知，E36裸钢的膜电阻R_f较E690钢大，可能是由于其耐蚀性较差，在开路电位稳定及测试期间形成更多的腐蚀产物膜，而E690钢的电荷转移电阻高于E36钢，在模拟海水中具有更大的极化阻抗，表明其本身具有更好的耐蚀性，这得益于E690钢本身具有均匀细小的单一组织，而E36钢属于粒状贝氏体组织，为铁素体和细粒状M-A岛组成的复相组织，很多研究表明多相组织由于微电偶腐蚀效应，耐蚀性比单一组织差[10,15,16]。因而二者综合的结果导致E36钢和E690钢在腐蚀初期(第1周)的腐蚀速率差不多，而在腐蚀后期E690钢由于锈层的致密化和更多α-FeOOH的生成，腐蚀速率逐渐低于E36钢。



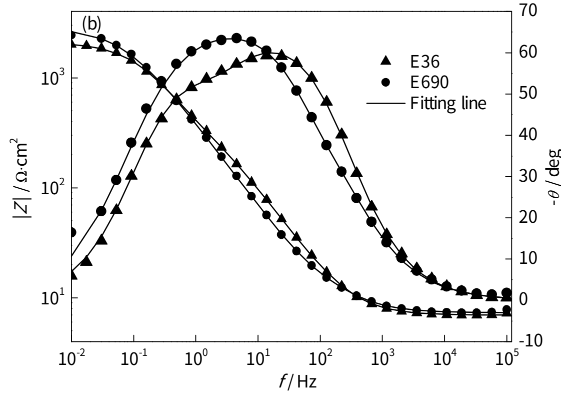


图6 E36和E690钢的Nyquist图和Bode图

Fig.6 Nyquist (a) and Bode (b) plots of E36 and E690 steels

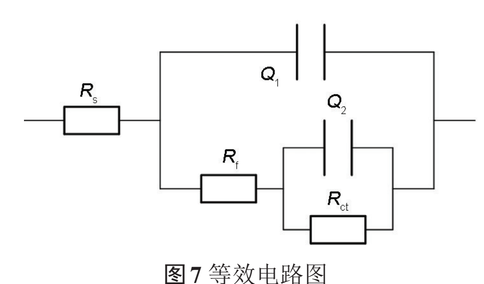


图7 等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit for EIS test

图8为E36和E690钢在模拟海水中的动电位极化曲线。从图中可看出，两种钢在模拟海水中的极化曲线非常相似，阴极极化曲线几乎重合，阳极极化曲线E36钢相对E690钢右移和下移，表明E36钢的腐蚀电位负于E690钢，腐蚀电流密度大于E690钢。从腐蚀电流密度的数值来看，两种钢的腐蚀电流密度均较小。随阳极极化电位的升高，阳极电流密度均缓慢增加，分别在−400和−350 mV时出现拐点，当阳极电位超过拐点时，阳极溶解电流密度迅速增加，但拐点的阳极电流密度也只有0.01 mA/cm²左右。阴极极化曲线在−850 mV左右也出现一个拐点，该拐点是阴极反应过程由氧扩散控制向析氢反应控制的转折点，当阴极电位负于−850 mV时开始发生析氢反应。

通过Tafel线性拟合，得到两种钢的腐蚀电位E_{corr}、腐蚀电流密度I_{corr}及阴阳极Tafel斜率如表3所示。从表中数值可看出，两种钢在模拟海水中的腐蚀电流密度均较小，E690钢的腐蚀电流密度比E36钢更小，这与电化学阻抗测试和挂片失重实验结果是基本一致的，其中E690钢在模拟海水中的腐蚀电位较正，这可能与合金元素的添加有关[15]。

表2 电化学阻抗的数值拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS tests

Steel	R_s Ω·cm²	Q_1 S·secⁿ/cm²	R_f Ω·cm²	Q_2 S·secⁿ·cm⁻²	R_{ct} Ω·cm²
E36	6.9	3.7×10^{-4}	573.4	4.0×10^{-4}	1525
E690	7.3	5.8×10^{-4}	58.7	4.7×10^{-5}	2839

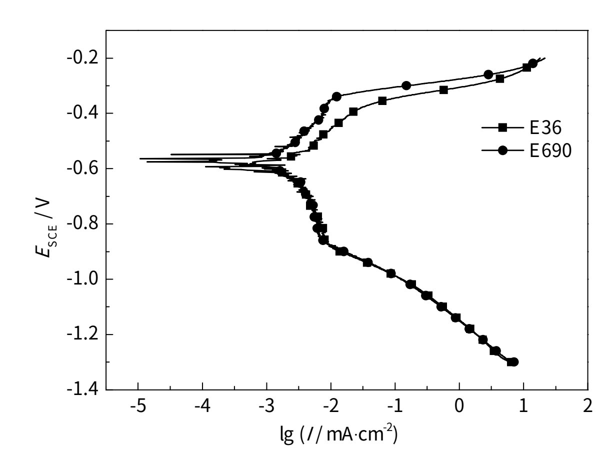
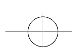


图8 E36和E690钢在模拟海水中的极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of E36 and E690 steels



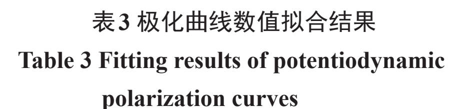

表3 极化曲线数值拟合结果

Table 3 Fitting results of potentiodynamic polarization curves

Steel	E_{corr} V	I_{corr} μA·cm^{-2}	β_a V·dec^{-1}	β_c V·dec^{-1}
E36	−0.622	1.44	0.084	−0.074
E690	−0.567	0.85	0.065	−0.081

4 结论

(1) E36和E690钢在模拟海水中均表现为均匀腐蚀，其中E690钢浸泡2周的腐蚀形貌具有一定的点蚀倾向，因而在实际应用中应预防其点蚀和应力腐蚀的发生。

(2) 两种钢在模拟海水中的腐蚀速率均较小，且随时间的延长呈下降趋势，E690钢在腐蚀后期的平均腐蚀速率比E36更小。

参考文献

[1] 董杰, 张思勋, 王慧玉等. 超低碳贝氏体高强钢的腐蚀性能研究 [J]. 武汉科技大学学报 (自然科学版), 2008, 31(2): 127

[2] 张思勋, 崔文芳, 董杰等. 一种耐海水腐蚀型超低碳贝氏体钢的研究 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2011, 32(2): 251

[3] 熊小强, 熊文名, 陈英俊等. E690级海洋结构特厚高强度钢板的试制 [J]. 江西冶金, 2012, 32(6): 22

[4] 张杰, 蔡庆伍, 武会宾等. E690海洋平台用钢力学性能和海洋大气腐蚀行为 [J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(6): 658

[5] 武博, 蔡庆伍, 张杰等. E690平台用钢耐海洋大气腐蚀模拟 [J]. 金属热处理, 2011, 36(3): 26

[6] 李晓刚. 材料腐蚀与防护 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009

[7] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century [J]. Corros. Sci., 1994, 36 (2): 283

[8] Kamimura T, Hara S, Miyuki H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments [J]. Corros. Sci., 2006, 48(9): 2799

[9] Dillmann P, Mazaudier F, Hœrlé S. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion [J]. Corros. Sci., 2004, 46(6): 1401

[10] 史艳华, 梁平, 王玉安等. Q235和Q345钢在模拟海水中的腐蚀行为 [J]. 辽宁石油化工大学学报, 2013, 33(1): 6

[11] 曹国良, 李国明, 陈珊等. Cu对低合金钢耐海水腐蚀的影响 [J]. 材料工程, 2011, (9): 62

[12] Melchers R E. Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels [J]. Corros. Sci., 2004, 46 (7): 1669

[13] Choi Y S, Shim J J, Kim J G. Corrosion behavior of low alloy steels containing Cr, Co and W in synthetic potable water [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A385(1/2): 148

[14] Zhou Y L, Chen J, Xu Y, et al. Effects of Cr, Ni and Cu on the corrosion behavior of low carbon microalloying steel in a Cl^- containing environment [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(2): 168

[15] 王力伟, 杜翠薇, 刘智勇等. Fe_3C和珠光体对低碳铁素体钢腐蚀电化学行为的影响 [J]. 金属学报, 2011, 47(10): 1227

[16] Wang L W, Liu Z Y, Cui Z Y, et al. In situ corrosion characterization of simulated weld heat affected zone on API X80 pipeline steel [J]. Corros. Sci., 2014, 85: 401

[17] 上海钢铁研究所、中国科学院长春应用化学研究所金属腐蚀组. 海洋用低合金钢中合金元素作用的研究——(一) 合金元素对低合金钢在海水中的腐蚀电位的影响 [J]. 金属学报, 1979, 15(2): 216

